

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007988444

WPI Acc No: 1989-253556/ 198935

XRAM Acc No: C89-113048

XPX Acc No: N89-193183

Toner for electrostatic latent image development - comprising nonlinear polyester and plant based natural wax and/or montan based ether wax

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1185662	A	19890725	JP 8810302	A	19880119	198935 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8810302 A 19880119

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1185662	A		8		

Abstract (Basic): JP 1185662 A

Toner comprises a non-linear polyester (obtd. from a monomer component contg. polyvalent (at least 3) monomer) and a plant-based natural wax and/or montan-based ester wax and an antioxidant (pref. P-based cpd.).

E.g. of antioxidant Trilaurylphosphate ((m.pt. up to 20 deg.C) Triphenylphosphine (81 deg.C) Content is 0.1-5 wt.% to toner. Binder resin is polyester resin (obtd. from diol and dicarboxylic acid). Softening pt. 100-150 deg.C. Tg 55-70 deg.C. Acid value up to 50.

USE/ADVANTAGE - Used in electrophotography, static recording, static printing, etc.. Prod. gives high fixing ability and resistance to off-set, used for hot roller fixing. It is free from fogs, toner splashing as well as durability.

0/0

Title Terms: TONER; ELECTROSTATIC; LATENT; IMAGE; DEVELOP; COMPRISE; NONLINEAR; POLYESTER; PLANT; BASED; NATURAL; WAX; MONTAN; BASED; ETHER; WAX

Derwent Class: A89; E11; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E08; A08-A06; A12-L05C2; E05-G02; E05-G09C; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0224 0231 1291 3182 1317 1405 2238 2266 2315 2599 2657 2667 2806 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 143 144 146 155 169 170 228 247 314 329 44& 51& 541 597 598 604 608 609 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B415 B515 B615 B701 B702 B711 B713 B720 B741 B742 B743 B760 B815 B831 B832 B840 D011 D220 F012 F015 F018 F019 F022 F163 F199 G010 G013 G015 G017 G019 G100 H401 H441 M111 M121 M147 M148 M149 M210 M212 M214 M225 M231 M233 M240 M272 M280 M282 M283 M311 M320 M321 M342 M373 M391 M411 M510 M511 M520 M522 M530 M531 M533 M540 M620 M781 M903 M904 Q348 Q624 R16697-U 8935-C5101-U 8935-C5102-U 40822

Ring Index Numbers: 40822

Derwent Registry Numbers: 1408-U

Specific Compound Numbers: R16697-U

Generic Compound Numbers: 8935-C5101-U; 8935-C5102-U

日本国特許庁(JP)

特許出願公開

公開特許公報(A) 平1-185662

Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

公開 平成1年(1989)7月25日

G 03 G 9/08

3 3 1

7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

発明の名称 静電潜像現像用トナー

特 願 昭63-10302

出 願 昭63(1988)1月19日

発 明 者	滝 沢 喜 夫	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
発 明 者	高 橋 次 朗	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
発 明 者	松 原 昭 年	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
出 願 人	コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	

明 細 書

1. 発明の名称

静電潜像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 3以上の多価無量体を含む無量体成分よりえられる新媒状ポリエステルと、複素系芳香ワックス及び／またはモンタン系ニステルワックス並びに酸化防止剤を含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

(2) 前記酸化防止剤が複素化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の静電潜像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電写真法等において形成される静電潜像を現像するためのトナーに関するものである。

(発明の背景)

従来電子写真法としては、米国特許2,557,681号、同2,557,809号等に記載されている如く、

光体表面上に静電潜像を形成し、該静電潜像を着色染料末からなる乾式現像剤によってトナー像とし、次に、紙等の転写シートに前記トナー像を転写せしめた後、加熱や加圧等により永久定着せしめて複写画像を形成する。

最近、複写機は高速化や小型化が志向されており、この要請に応える定着工程として、熱定着が良く、コンパクトな機構を有し高速化が可能な加熱ローラ定着方式が好ましく用いられている。

しかしながら加熱ローラ定着方式においては、加熱ローラ面とトナー像面が接触するために、トナーが加熱ローラ表面に転写し次に送られてくる紙に転写して画像を汚すという所謂「オフセット現象」が発生する。

このようなオフセット現象特にホットオフセットを防止するために特公開51-23354号においてはスチレン系の架橋樹脂をトナーの結着樹脂として用いることが提案されているが単にスチレン系の架橋樹脂として用いるのみでは定着温度が上昇し、通常の定着条件では未定着となり、未定着部分で

の低偏オフセットによる汚れを生ずる。

上記したホットオフセット及び低偏オフセット(定着性不全)に対処し特公開59-11902号には、三次元凹凸構造を有するポリエステル樹脂をトナーの粘着樹脂として用いることが提案されている。

また植物系天然ワックス、モンタン系エステルワックスがトナーの現像性、定着性に関する物性を整えるに有用であることが知られている。

しかしながら、本発明者等が詳細に検討を行なったところこのようなポリエステル樹脂を用いたトナーにおいては、前記オフセット現象を防止し定着性を向上せしめるという点ではいくらかは満足できるものの、高温高湿下での画像特性や加熱ローラ定着器の耐久性に支障を来すことが多いことが判明した。

更に前記した2種のワックスには遊離アルファル、脂肪酸がかなり含まれているため熱安定性が悪く分解しやすい。例えば乾燥時及び印刷、分紙後の放電時での酸化、コロナ放電で生ずるオゾンによる分解によって末端官能基密度が増大する。し

することにあり。

更に本発明の他の目的は加熱ローラ汚れや、裏面汚れを発生せず加熱ローラの寿命を著しく向上せしめることのできる静電潜像現象用トナーを提供することにある。

(発明を達成するための手段)

前記本発明の目的は、3価以上の多価単量体を含む単量体成分よりえられる非線状ポリエステルと、植物系天然ワックス及び/またはモンタン系エステルワックス並びに酸化防止剤を含有することを特徴とする静電潜像現象用トナーによって達成される。

本発明の態様として、前記酸化防止剤として過酸化化合物を適用すれば好結果をうることができる。

(本発明の作用効果)

本発明のトナーの粘着樹脂に用いるポリエステル樹脂は3価以上の単量体を含有することによりポリエステル樹脂に三次元構造を与え乾燥時の耐摩性を向上せしめて耐オフセット性を良好と

かもバインディング剤として多価単量体成分よりえられる非線状ポリエステルを用いた場合、前記傾向が著しい。

即ち高温高湿の環境において多数回の複写を行なっているとみづかりの増大、トナー飛散、べた黒画像に白地部分が交じるべた黒支障の発生等、画像の恒常性が失われる。また、加熱ローラ定着器の加熱ローラ装置上に次第にトナーが付着蓄積し定着ローラの寿命を短き、また加熱ローラ上に蓄積されたトナーは転写紙の裏面に転移して裏面汚れを呼ぶ。

(発明の目的)

本発明は前記した問題に対処するものであり、本発明の目的は定着性、耐オフセット性が良好で加熱ローラ定着に適した静電潜像現象用トナーを提供することにある。

本発明の他の目的は高温高湿の環境において多数回の使用を行なってもみづかり、トナー飛散、べた黒の不均一性を発生せず、耐久性に優れ、鮮明な画像特性を与える静電潜像現象用トナーを提供

する。また、ポリエステル樹脂は低偏度においても溶解しやすく低偏での低への溶解浸透性が良好で低偏オフセットを防止することができる。

しかしながら上記した3価以上の単量体を使用して三次元構造を付与せしめたポリエステル樹脂においては立体障害のための反応機会に恵まれず3価以上の単量体からの未反応の-COOH基、もしくは-OH基が多量に残存することになる。更に本発明に係るワックスに於ても-COOH基、-OH基の含有量が多い。

このような-COOH基もしくは-OH基の残存量の多いポリエステル樹脂を粘着樹脂としたトナーは加熱乾燥、乾燥等トナー製造工程中の酸化、あるいは複写機内において帯電器や転写器から発生してくるオゾンによるトナー表面部分の酸化等により、トナー中、あるいはトナー表面上の-COOH基もしくは-OH基の濃度がさらに増加、進行する。従ってこのようなトナーを用いて多数回の複写を行えばトナー表面への空気中の水分の吸着が次第に増大してくる。水分の吸着が過度になってきた場合、

特に高温高湿の条件下においてはトナー表面の電荷がリークしやすくなってトナーの帯電量が低下することによるかぶりの増加、トナー粒子とキャリア粒子の静電的付着力の低下によるトナー飛散、帯電量分布の拡大（低帯電量トナー粒子の増加）や、水分の吸着によるトナー粒子の流動性の低下により現像性が低下した黒画像に白地の汚染現象等が発生してべた黒の均一性が損われてくる。

このような要因により、結局現像剤の耐久性が失われる。

また、加熱ローラ定着工程においては、トナー表面における酸化の進行に伴う・COOH基や・OH基の増大によりトナー粒子の加熱ローラ表面への付着性が増大しトナーの一部が加熱ローラ表面へ付着して蓄積しやすくなる。蓄積に致す増加に伴ないこの現象が過大になってくると加熱ローラの上下ローラに蓄積されたトナーが下ローラへ転移して下ローラを汚染し定着時においてこの下ローラに付着蓄積しているトナーが転写紙の表面へ

転移して露出汚れを誘う。

従って本発明のトナーは前記した問題を発生する主要因と考えられる酸化の進行を防止するという点に着目して検討した結果本発明に係るポリエステル樹脂を結晶樹脂とするトナーに炭素系酸化防止剤を含有せしめることで問題を解消できることを見出したものである。

すなわち本発明に用いられる炭素系酸化防止剤は製造工程における乾燥工程において比較的酸化されやすいポリエステル樹脂の酸化の進行を防止すると共に蓄積膜内において発生してくるオゾンによるトナー表面の酸化の進行を防止することができる。

このようなトナーを用いた場合、酸化の進行が防止されることからトナー表面への水分の吸着が防止され、トナーの帯電量の低下やトナー表面の流動性の低下が防止され長期の使用によるかぶりの増大やトナー飛散を防止することが出来る。さらに帯電量分布を狭くできかつ、トナーの流動性を低下せしめることがないため、現像性も

安定で良好であり、均一なべた黒の顕像を提供することができる。従って耐久性も向上する。

また、トナー表面における・COOH基と・OH基の増加が防止され、その結果は加熱ローラへの付着性の増大防止、加熱ローラへのトナー付着蓄積の防止、下ローラの汚れ回避、露出汚れの防止と波及してゆく。

以上の効果の他に、本発明においては炭素系電性の良好な酸化防止剤を選択することにより従来のトナーよりも炭素系電性の安定したトナーを提供できるという効果も有する。

次に本発明に係る酸化防止剤として炭素化合物の具体例を挙げるが例示に限定されるものではない。融点(℃)を括弧内に併記した。

：例示化合物：

P 1、トリラウリルホスファイト (−20°)

P 2、トリオクタデシルホスファイト (−15°)

P 3、トリステアリルホスファイト (−47°)

P 4、ジエチルエステルオプ・3,5-ジ

・イブチル・4・ハイドロキシ

ベンジルホフホリャクアシド(155~161°)

P 5、トリス(2,4-イブチルフェニル)

ホスファイト (123°)

P 6、テトラキス(2,4-ジ-イブチルフェニル)

・4,4'-ジフェニレンジホスホサイト(75°)

P 7、ジステアリルペンタエリスリトール

ジホスファイト (52°)

P 8、ビス(2,4-ジ-イブチルフェニル)

ペンタエリスリトールジホスファイト

(179°)

P 9、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-

ホスホフェナンスレン-10-

オキサイト (115°)

P 10、トリフェニルホスフィン

(81°)

特にトナーの耐ブロッキング性、流動性を良好に保つ上で融点が20℃以上であることが好ましく、またトナーの安定性を保つために融点が230℃以下であることが好ましい。

またトナーに対する含有量は0.01~10重量%、特に0.1~5重量%であることが好ましく、0.01

重量%未満においては酸化防止剤効果が小さく、また10重量%をこえるとトナーのアフセット性が悪くなり定着ローラを汚染して定着ローラの耐久性を損うことがある。

本発明において用いられる前着剤として好ましいポリエステル樹脂であることが好ましく2価以上の多価アルコール単量体と2価以上の多価カルボン酸単量体との縮重合によって得られる。3価以上の単量体を用いて昇級状化した昇級状化ポリエステル樹脂であることが、耐オフセット性の点で好ましい。

ジオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンタンジオール、1,4-ブタンジオールなどのジオール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサ、ビスフェノールA、水素置換ビスフェノールA等のビスフェノール類、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオ

キシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのエーテル化ビスフェノール類、その他の2価のアルコール単量体を挙げることができる。

またジカルボン酸としてはマレイン酸、フマル酸、琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ノヤコニン酸、グルタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及びその酸無水物もしくはエステル類等の酸基を挙げることができる。

昇級状化のためには、以上のような二価の単量体成分の他に、三価以上の多価単量体成分を用いればよい。斯かる多価単量体である三価以上のポリオール単量体の例としては、例えばソルビトール、

1,2,3,6-ヘキサントリオール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、置酸、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げることができる。

また三価以上のポリカルボン酸単量体の例としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシシロ-2-メチル-2-メチレンカルボキシシロプロパン、テトラカルボキシカルボキシル)メタン、ジクロリット酸、1,2,7,2-オクタントトラカルボン酸、シクロヘキサントトラカルボン酸、1,2,5,6-ヘキサントトラカルボン

酸、エンゲール三量体酸、及びこれらの酸無水物、若しくは酸アルキルエステル、その他を挙げることができる。

以上のような三価以上の多価単量体による成分は、混合物における樹脂単位としてのアルコール成分または酸成分の各々における0.1~60モル%、好ましくは5~50モル%の割合で含有されるのが望ましい。過小の割合、耐久性が劣り、過大の割合、定着性が悪くなる。

上記した単量体成分のうち、ベンゼントリカルボン酸を用いることが定着性、耐オフセット性、摩擦帯電性等の効果が優れている点で好ましい。またジオール成分としてエーテル化フェノール類を用いることが耐オフセット性、摩擦帯電性及び耐の耐久性に優れている点で好ましい。

本発明のポリエステル樹脂の軟化点は100~150°Cであることが好ましく100°C未満だと耐オフセット性が悪く150°C以上だと定着性が不良となる。

また、本発明のポリエステル樹脂のガラス転移点は55~70°Cであることが好ましく55°C未満だと

耐ブロッキング性が悪くなり70℃をこえると定着性が不良となる。

また、本発明のポリエステル樹脂の融点は50以下であることが好ましく50をこえるとかぶり、トナー飛散、定着ローウ汚れが激しくなることがある。

本発明のポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸成分とポリオール成分とを不活性ガス雰囲気にて100～250℃の温度範囲で縮重合反応することにより製造することができ、反応促進のためにジブチル亜チオサイド、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化亜鉛等の触媒を使用してもよい。

次に本発明に係る植物系天然ワックス及びジモンタン系エステルワックスの具体例を挙げる。

以下余白

(1)植物系天然ワックス

1.1 植物系ワックス

品 名	品名・組成・特徴・用途	会社名/区分
カルナバワックス	1号、2号、3号	株式会社森田洋行/ 輸入
モンパリア ワックス		
ナキバ油	純良品、高粘度、融点A11℃、粘度30cP、黄～無色透明、無臭	高野興業株式会社/ 製造
水産ナキバ油	高粘度、黄白、硬化ナキバ油、融点70℃	製造
ライスワックス	米ぬかよりの天然品	高野アルコール工業 株式会社/製造
ライスワックスS	米ぬかより分離、精製、無臭にて	ゲロー造形株式会社/ 製造
R-WAX	K.G.B., K.G.M., A., ライスワックス、融点70～72℃	小倉合成工業株式 会社/製造
ライスワックス	No.1, L, S, J, F-1	株式会社野田ワフ
ス 質	純正品、モノクロウ100、純正品	ス/製造
Ceatec 120	大豆より抽出されたスチロール、融点125℃	ベントール化学株式 会社/輸入

(2)モンタン系エステルワックス(ヘキスト社)

エステルワックス	ワックス名	融点(℃)
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n- \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{O}-\text{C}-\text{R}' \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>R: C₁₀～C₂₂ 分子量: 約800</p>	E	75～85 添 装
	X22	78～88 純 質
	F	77～83 添 装
	KP	81～87 純 質
	KP301	81～87 純 質
	KPS	80～85 質
	KSL	80～85 質
	KSS	82～83 質
	KFO	83～83 質
	U	82～83 質
	VP	85～92 添 装
	CS ₁₀₀	85～92 添 装
	KST	55～62 添 装

前記ワックスはトナーに対し、0.5～25wt%、好ましくは1～10wt%添加される。

本発明のトナーには、他の樹脂、例えば環状ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ、スチレン・アクリル系共重合体等の樹脂を含有してもよいが、その割合は樹脂の50重量%以下の範囲とされることが好ましい。

本発明においては、トナー粒子中に顔料、着色剤、荷電剤、定着性向上剤、融剤、その他の特性改良剤等のトナー成分が分散含有され

てもよい。

本発明のトナーに用いる着色剤としては、公知のものすべて使用でき、例えば、カーボンブラック、ベンジジンイエロー、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニンブルーなどがある。

また本発明のトナーに用いる磁性体粒子としては、磁導の中に包まれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、マグヘマタイト、フェライトなどの化合物がある。磁化鉄系磁性体を着色剤として用いる時には、トナー中に10～80重量%含有させるのが良い。

また本発明のトナーに用いられる荷電剤としては、金属錯体系染料、ニグロシン系染料等を挙げることができる。

本発明のトナーに含有される定着性向上剤としては、例えばポリオレフィン、脂肪族金属塩、脂肪族エステルおよび部分酸化脂肪族エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、多価アルコールエステル、シリコンフニス、脂肪族フロロカーボンな

どを用いることができる。このような定着性向上剤を用いることにより離脱性が向上し熱ローウ定着までの低づまりの発生を防止できる。

本発明のトナーの好適な製造方法の一例を挙げると、まず、結晶樹脂の材料樹脂若しくはこれに必要に応じて着色剤等のトナー成分を添加したものを例えばエクストルーダにより熔融混練し、冷却後ジェットミル等により微粉砕し、これを分級して、望ましい粒径のトナーを得る。

さらに本発明のトナーは炭粉、フェウイリ粉及び樹脂にて前記粒子を表面処理した粒子などをキャリア粒子と混合して用いられ摩擦帯電安定化のために好ましい。特に、樹脂で表面処理した粒子をキャリア粒子として用いると現像剤の耐久性、即ち安定化に対する摩擦帯電安定化に有効である。

本発明のトナーには、流動性を一層向上せしめ脱着性、転写性を向上する無機微粒子を混合して用いることが好ましい。

この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ であ

ることが好ましい。

また、BEI法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、豆砂、クレー、炭粉、珪灰石、珪藻土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化珪素などを挙げることができる。特にシリカの微粉末が好ましい。シリカの微粉末の具体例としては、種々の市販品があるが、特に微粒子の表面に疎水性基を有するものが好ましく、例えば「アエロゾルR-972」、「アエロゾルR-974」、「アエロゾルR-805」、「アエロゾルR-812」(以上、アエロゾル社製)、「タカ」(タカ500)(タカコ社製)などを好ましく用いること

ができる。

本発明のトナーを定着する方法としては、熱ローウ定着方法が好ましく、定着ローウの上ローウが摩擦系樹脂を被覆したものであり、かつトローウがシリコンゴムもしくはシリコンゴム上に摩擦系樹脂を被覆した比較的硬質なものであることが定着性、耐オフセット性、低づまりの防止、ローウの耐久性の点で好ましい。

(各成分及び実施例)

次に本発明樹脂の代表的なものについての実例及び本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

(各成分)

(1) バインダA

- ・ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 42g
- ・ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 176g
- ・テレフタル酸 170g
- ・オルンチタン酸ジイソプロピル

(エステル化触媒)

0.3g

以上の物質を、塩酸計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素ガス導入管、および低下式コンデンサを備えた容量1Lの高压フラスコ内に入れ、このフラスコをマントルヒータにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入してフラスコ内を不活性雰囲気にした状態で温度230℃に昇温させ、攪拌下において反応を行った。反応により生成する水が蒸出しなくなった時点で樹脂を凝固すると1.5であった。

さらに、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸の水物139gを加えて約8時間にわたって反応させ、酸価が17になった時点で反応を終了させた。

得られた樹脂は灰白色の固体であり、この樹脂の軟化点を「フローテスタCFT-500」(島津製作所製)により測定したところ、125℃であった。

(2) バインダB

- ・ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 432g
- ・ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス

特開平1-185662(7)

(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン	126g
・1,6-ヘキサジオール	24g
・フマル酸	174g
・オルソチタン酸ジイソプロピル	
(エステル化触媒)	0.8g

以上の物質を、バインダAの製造と同様にして反応させ、さらに、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸の無水物77gを加えて約8時間にかたまって反応させ、酸価が22になった時点で反応を終了させた。

得られた樹脂は黄色色の固体であり、この樹脂の酸化度を「フローテストCF7-500」(島津製作所製)により測定したところ、125度であった。実施例1〜4及び比較例(1)、(2)

(トナーの製造)

下記表-1に掲げた組合せに据り、前記合剤例のバインダ樹脂100重量部と、カーボンブラック「モーグルL」(チヤボート社製)10重量部とシリプロピレン(ビスコーン-660P:三洋化成工業社製)3重量部と本発明に係る増系酸化防止剤1重量部、

ワックス3重量部とを混合した後、二本ローラにより100〜130℃で十分に熔融混練し、その後冷却し、ハンマミルにより粗粉砕し、さらにジェットミルにより微粉砕し、次いで分級して、粒径が3〜30 μ mの範囲内にあり平均粒径が10.0 μ mである試験トナーを得た。前記試験トナーには増系酸化防止剤の添加はない。

(現像剤の調製)

試験トナーの各々4重量部とキャリア(球形フェライト粒子(F-150)日本鉄粉社製)96重量部とを混合することにより現像剤を調製した。

実施例1〜4で得られた現像剤をそれぞれ「現像剤1」〜「現像剤4」とし、比較例(1)及び(2)で得られた現像剤を「比較現像剤(1)」及び「(2)」とする。

以下後述

表-1

	バインダ	ワックス	酸化防止剤
実施例1	A	カルナバワックス	例示P7
" 2	A	"	" P10
" 3	B	エステルワックスE	" P3
" 4	B	キャンデリラワックス	" P2
比較例(1)	A	カルナバワックス	—
" (2)	B	エステルワックスE	—

(実写テスト)

30℃80%RHの環境条件下において、セレン感光体、超炭ブラシ現像器、受層がテフロン(デュポン社製ポリテトラフルオロエチレン)により形成された定着上ローラおよび受層がシリコンゴム(EE-1300RTT)(住友化学工業社製)により形成された、バックアップ下ローラよりなる熱ローラ定着器とクリーニング器とを備えてなる電子写真複写機「U-Bix-5000」(コニカ(株)製)により複写機を用いて温度33℃、相対湿度80%に於て10分間にわたり連続して複写画像を形成する実写テストを行ない下記の項目についてそれぞれを評価した。結果を表記の表-2に示す。

表-2

	かぶり	ベタ異均一性	トナー飛散	異色花の発生	定着ローラ花
現像剤1	(〜10) O	O	なし	なし	(10〜) C
" 2	"	O	"	"	"
" 3	"	O	"	"	"
" 4	"	O	"	"	"
比較現像剤(1)	(4〜) ×	×	(6〜)発生(7〜)発生	(〜10) ×	
" (2)	"	×	"	"	"

() 中の数値は万単位値近し回数

(特性測定)

(1) かぶり

「サクラデントメータ」(コニカ(株)社製)を用いて、原稿濃度が0.0の白地部分の複写濃度に対する相対濃度を測定して判定した。なお白地相対濃度を0.0とした。評価は、相対濃度が0.01未満の場合を「O」とし、0.01以上で0.03未満の場合を「△」とし、0.03以上の場合を「×」とした。

(2) ベタ異均一性

原稿解像装置「さくらエリアイメージ-100」コニカ(株)を用いて、原稿の黒地部分に対応する複写

画像部分に於る白地汚損率を測定して判定した。白地汚損率が5%未満の場合を「○」、5%以上10%未満の場合を「△」、10%以上の場合を「×」とした。

(3) トナー飛散

複写機内および複写画像を目視により観察し、同位トナー飛散がほとんど認められず良好である場合を「○」とし、トナー飛散が若干認められるが実用レベルにある場合を「△」とし、トナー飛散が多く認められ実用的には問題のある場合を「×」とした。

(4) 裏面汚れ

定着後のコピーペーパーの裏面を目視にて観察し、汚れが著しいものを「×」、若干認められるものを「△」、全く認められないものを「○」とした。

(5) 定着ローラ汚れ

定着器を構成する熱ローラを目視により観察して判定した。評価は、熱ローラ汚れが多く発生していて実用的には問題のある場合を「×」、熱ローラ汚れが若干認められるが実用レベルである場合

を「△」、熱ローラ汚れがほとんど認められない場合を「○」とした。

なお、本発明における融点は、通常の融点測定装置により測定される。

また本発明における軟化点(T_{sp})は、フローテスタ「CFT-500」(島津製作所製)を用い、測定条件を、荷重20Kg/cm²、ノズルの直径1mm、ノズルの長さ1mm、予備加熱40℃で10分間、昇温速度6℃/minとし、サンプル量1cm³(真性比重×1cm³で表される重量)を測定記録したときに得られる、フローテスタのプランジヤ降下量-温度曲線(軟化流動曲線)におけるS字曲線の高さを h としたとき、 $h/2$ のときの温度である。

本発明における融値とは、試料1g中に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数で表したものをいう。